

①⑨



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①⑪

Veröffentlichungsnummer:

**0 318 783
A1**

①⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②①

Anmeldenummer: 88119294.2

⑤①

Int. Cl.4: **C09C 1/36 , C09C 1/00**

②②

Anmeldetag: 21.11.88

③⑦

Priorität: 01.12.87 DE 3740635

④③

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.89 Patentblatt 89/23

⑥④

Benannte Vertragsstaaten:
DE ES GB IT NL

⑦①

Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦②

Erfinder: **Wilhelm, Volker, Dr.**
Fichtenweg 1
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)
Erfinder: **Mansmann, Manfred, Dr.**
Oskar-Schlemmer-Strasse 2
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④

Rutilmischphasenpigmente mit verbesserter Koloristik.

⑤⑦

Die vorliegende Erfindung betrifft Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,25 Gew.-%, bevorzugt von 0,4 bis 0,1 Gew.-%, an Lithium, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

EP 0 318 783 A1

Rutilmischphasenpigmente mit verbesserter Koloristik

Die vorliegende Erfindung betrifft Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente mit verbesserter Koloristik, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie deren Verwendung.

Mischphasenpigmente mit Rutilstruktur sind lange bekannt. Durch Einbau von Metalloxiden, wie z.B. NiO, Cr₂O₃, CuO, MnO mit Sb₂O₅, Nb₂O₅, WO₃ in das Kristallgitter des Titandioxids kann man Mischoxide mit Rutilstruktur herstellen, deren Farbtöne sich über weite Bereiche des sichtbaren Spektrums erstrecken.

Weicht die Wertigkeit des eingebauten farbgebenden Metallions von 4 ab, so wird zum Valenzausgleich ein weiteres Metalloxid mit anderer Wertigkeit in das Rutilgitter eingebaut, so daß die eingebauten Metalloxide im Gitter folgender Bedingung genügen:



Daraus folgt für a und b:

$$a \cdot n + b \cdot m = 4(a + b)$$

Dabei bedeuten:

A: ein einbaufähiges Metall, z.B. Cr³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn³⁺

B: ein einbaufähiges Metall, z.B. Sb⁵⁺, Nb⁵⁺, W⁵⁺

O: Sauerstoffatom

n: Wertigkeit des eingebauten Metall A, wobei n = 2,3

m: Wertigkeit des eingebauten Metall B, wobei m = 5,6

a,b: kleine, ganze Zahlen

In der Regel werden diese Verhältnisse weitgehend eingehalten, es sind aber auch Rutilmischphasenpigmente bekannt, bei denen eine stärkere Abweichung von dieser idealisierten Zusammensetzung vorkommt.

Größere technische Bedeutung haben die Nickel- und Chrom-Rutilmischphasenpigmente erlangt. Beim Einbau von Nickeloxid und Chromoxid als farbgebende Oxide in TiO₂ werden zum Wertigkeitsausgleich höherwertige Metalloxide, besonders von Antimon, aber auch von Niob und/oder Wolfram eingebaut (US-A-1 945 809, US-A-2 251 829, US-A-2 257 278, US-A-3 832 205).

Die Herstellung solcher Pigmente wird durch Glühung bei Temperaturen von etwa 900 bis etwa 1200° C von Anatas und/oder Hydraten des Titandioxides mit einbaufähigen Metalloxiden oder diese liefernde Verbindungen und anschließendem Mahlen bewirkt (US-A-3 022 186, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 18 (1979), Seite 608 - 609).

Die Rutilmischphasenpigmente weisen ein hohes Maß an Licht-, Wetter-, Säure- und Alkalibeständigkeit sowie Resistenz gegen andere Chemikalien auf und besitzen gleichzeitig eine Temperaturstabilität bis ca. 1000° C. Nähere Einzelheiten können dem "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band II, Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe", Herausgeber: Dr. Hans Kittel, erschienen 1974 im Verlag W.A. Colomb in der W. Heinemann GmbH, Berlin-Oberschwandorf, Seite 92 - 95 entnommen werden.

Die hervorragende Farbtonbeständigkeit - Licht- und Wetterbeständigkeit auch in starken Aufhellungen - bei der Bewitterung von Lacken beispielsweise auf Basis von Alkyd-Melaminharzen oder Siliconpolyestern prädestinieren diese Pigmente zur Pigmentierung von Einbrenn- oder Coil-Coat-Lacken.

Aber auch die Pigmentierung von Kunststoffen mit Rutilmischphasenpigmente gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung.

Die größte wirtschaftliche Bedeutung haben bislang Chrom(III)oxidhaltige Rutilmischphasenpigmente erlangt, die insbesondere Antimonoxid, aber auch Niob- und/oder Wolframoxid als höherwertige Metalloxide eingebaut enthalten.

Ziel verschiedener Schutzrechtsbegehren für solche Chrom(III)oxidhaltigen Rutilmischphasenpigmente sind Herstellungsverfahren, die Pigmente mit verbesserten Farbeigenschaften, wie z.B. Farbreinheit, Sättigung, Farbstärke, Deckvermögen, liefern. So können vor der Kalzinierung der Rohstoffmischung gesondert hergestellte Rutilkeime die Farbreinheit erhöhen (DE-A-2 605 651). In der USSR-Patentanmeldung SU-A 1 198 085 werden Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente in ihrem Deckvermögen und ihrer Farbtintensität dadurch verbessert, daß vor der Kalzinierung der Rohstoffmischung 2 - 10% nichtfarbgebende Chloride der I. und II. Gruppe des Periodensystems zugesetzt werden.

Die bekannten Mineralisatoren für Rutilmischphasenpigmente, wie sie beispielsweise in der US-A-3 022 186 -Lithiumfluorid oder Natriumfluorid sind als Substanzen gleichwertig genannt - angegeben sind, dienen bekanntlich dazu, Festkörperreaktion durch Anwesenheit einer fluiden Phase zu erleichtern. So kann durch die Anwesenheit eines Mineralisators die Dauer einer Festkörperreaktion herabgesetzt, die notwendige
 5 Temperatur vermindert, oder auch die Vollständigkeit der Reaktion erhöht werden. In ähnlicher Weise muß auch der Zusatz von Alkali- und Erdalkalichloriden gemäß SU-A 1 198 085 verstanden werden.

Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente weisen eine unerwünschte Abschreckempfindlichkeit - d.h. eine Empfindlichkeit gegenüber schnellem Abkühlen - auf, was zu einem Absinken der Farbreinheit führen kann. Diese Abschreckempfindlichkeit ist besonders ausgeprägt bei dunkleren, volleren Typen, für deren
 10 Herstellung mehr farbgebendes Chromoxid zugesetzt wird, und/oder höhere Kalzinierungstemperaturen verwendet werden. Hellere Typen, deren Herstellung auch meist bei etwas niedrigeren Temperaturen erfolgt, sind demgegenüber weniger abschreckempfindlich - aber immer noch so, daß gegenüber langsam abgekühlten Produkten ein Qualitätsunterschied sichtbar ist.

Die Untersuchung anderer Rutilmischphasenpigmente ergab überraschend, daß andere Rutilmischphasenpigmente, z.B. Nickel-Antimon-Rutil oder Chrom-Wolfram-Rutil gegen schnelles Abkühlen unempfindlich
 15 waren.

Die beschriebene Abschreckempfindlichkeit zeigt sich auch bei der Anwendung der Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmenten zur Einfärbung von Kunststoffen, speziell solchen, die höhere Verarbeitungstemperaturen erfordern, wie z.B. Polyamid oder ABS-Kunststoffen. Werden nämlich solche Pigmente im
 20 Kunststoff bei der Verarbeitung auf Temperaturen oberhalb etwa 260 °C erhitzt, so treten unerwünschte Verfärbungen auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente zur Verfügung zu stellen, deren Farbeigenschaften sich nicht durch rasches Abkühlen verschlechtern, d.h. keine Abschreckempfindlichkeit aufweisen sollten.

Es wurde nun gefunden, daß diese Forderung erfüllt wird durch Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,25%, bevorzugt von 0,04 bis 0,1 Gew.-%, an Lithium. Diese Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente sind Gegenstand dieser Erfindung.

Es muß als überraschend gewertet werden, daß gerade so gering dotierte Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente die gewünschten Eigenschaften aufweisen. Die enthaltene Menge an Lithium ist nämlich
 30 kritisch zu sehen. Während Mineralisatoren wie z.B. Lithiumfluorid, Natriumfluorid usw. im allgemeinen im Bereich von mehreren bis viele Prozente zugesetzt werden, ist die Wirksamkeit der Lithiumzugabe auf sehr geringe Mengen begrenzt. Als günstiger Bereich hat sich ein Gehalt von 0,01 bis 0,25% Lithium bezogen auf die Summe der Oxide TiO_2 , Cr_2O_3 , Sb_2O_5 bewährt. Lithiumzusätze oberhalb dieses Bereichs führen statt zu der gewünschten Unempfindlichkeit gegen Abschrecken, zu stark versinterten, dunklen und
 35 koloristisch unansehnlichen Produkten.

Werden andere, als Mineralisatoren beschriebene Verbindungen, zugesetzt, z.B. Natriumfluorid, Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Calciumfluorid oder Calciumchlorid, so bleibt die Abschreckempfindlichkeit der Pigmente erhalten.

Gegenstand dieser Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Chrom-Antimon-Rutilphasenpigmente.
 40

Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß eine der Zusammensetzung der Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente entsprechenden Rohstoffmischung vor der Kalzinierung eine oder mehrere Lithiumverbindungen in solchen Mengen zugesetzt werden, daß nach Kalzinierung 0,01 bis 0,25 Gew.-% Lithium, bevorzugt 0,04 bis 0,1 Gew.-%, im Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigment vorliegen.

Das gebildete Chrom-Antimon-Rutilpigment enthält nach der Kalzinierung Lithiumionen als integralen Bestandteil im Kristallgitter eingebaut.
 45

Als Lithiumverbindungen im Rahmen der Herstellung abschreckunempfindlicher Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente können folgende Substanzen beispielsweise Verwendung finden: Lithiumcarbonat, Lithiumfluorid, Lithiumchlorid, Lithiumoxid, Lithiumhydroxid, Lithiumsulfat, Lithiumnitrat, Lithiumphosphat,
 50 Lithiumantimonat, Lithiumtitanat. Aus praktischen Gründen werden bei trockenen Rohstoffmischungen Lithiumcarbonat, bei nassen Rohstoffmischungen Lithiumtitanat, wegen seiner Unlöslichkeit auch bei saurer Reaktion flüssigen Phase, bevorzugt.

Durch die erfindungsgemäße Lithium-Dotierung werden abschreckungsunempfindliche Pigmente erhalten, die besonders geeignet für die Verwendung in Kunststoffen sind. Gegenstand dieser Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente zur Einfärbung von Kunststoffen. Die Abschreckunempfindlichkeit der Pigmente bietet natürlich auch Vorteile beim Herstellungsprozeß, so beim Austrag des kalzinierten heißen Pigment aus dem Kalzinierofen.
 55

Im folgenden wird die Erfindung beispielhaft erläutert, ohne daß hierin eine Einschränkung zu sehen ist.

Beispiel 1

800 kg TiO_2 als wäßrige, schwefelsaure Hydratsuspension incl. Rutilkeimen werden mit 40 kg Cr_2O_3 und 100 kg Sb_2O_3 versetzt und intensiv vermischt. Zu dieser Mischung werden 10 kg $\text{Li}_2\text{TiO}_3 = 0,1\%$ Li, bezogen auf den Oxidgehalt der Rohmischung, hinzugegeben und nochmals homogenisiert. Die Suspension wird auf ca. 50% eingedickt und in einem direkt beheizten Drehrohr bei ca. 1000 °C kalziniert. Nach dem Glühen fällt der heiße Ofenklinker in einen mit Wasser gefüllten Rührkessel, von wo aus die Suspension auf die Naßaufarbeitungsstraße aufgegeben wird. Nach der Aufarbeitung wird ein leuchtend orange/ocker farbenes Pigment erhalten.

Beispiel 2

Man verfährt wie bei Beispiel 1, wobei jedoch die Menge des Li_2TiO_3 auf 4 kg = 0,05 % Li reduziert wird. Nach der Aufarbeitung wird ebenfalls ein leuchtend orange/-ocker farbenes Pigment erhalten.

Beispiel 3

Verfährt man wie bei Beispielen 1 und 2, erhöht jedoch die Menge des Li_2TiO_3 auf 40 kg = 0,5 % Li erhält man stark versinterte unansehnliche Produkte, die sich kaum noch zu Pigmenten aufarbeiten lassen.

Beispiel 4

Verfährt man wie bei Beispiel 1 beschrieben, jedoch ohne Li-Verbindungen zuzusetzen, erhält man nach der Aufarbeitung schmutzig grünlich-graue Produkte.

Beispiel 5

Verfährt man wie bei Beispiel 1 ohne jedoch Li-Verbindungen zuzusetzen und läßt die Produkte anstelle in Wasser abzuschrecken in einer Abkühlzone langsam abkühlen, erhält man nach der Aufarbeitung leuchtend orange/ocker farbene Pigmente.

Beispiel 6

Wie Beispiel 1, nur daß anstelle Ti_2 -Hydrolysat Anatas eingesetzt, Li_2TiO_3 durch die entsprechende Menge Li_2CO_3 ersetzt und die Mischung trocken erstellt wird.

Beispiel 7

Werden erfindungsgemäße Li-dotierte Chrom-Antimon-Rutilpigmente nach Beispiel 1, 2 und 6 in Polyamid bzw. ABS-Kunststoffe eingearbeitet, wobei die Verarbeitungstemperaturen von 230 °C bis 300 °C in Intervallen geändert werden, so erhält man nach der farbmtrischen Auswertung Farbunterschiede zwischen Null-Probe (230 °C) und Endprobe (300 °C) von ca. 1 ΔE Einheit (gemessen nach dem CIELAB-System).

Beispiel 8

Verfährt man wie bei Beispiel 7 mit Pigmenten, die nicht mit Li dotiert sind und langsam abgekühlt wurden (Beispiel 5), so erhält man nach der farbmtrischen Auswertung in ABS und Polyamid System Farbunterschiede zwischen Null-Probe (230 °C) und Endprobe (300 °C) Farbabweichung von 10 ΔE Einheiten.

Ansprüche

1. Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente mit einem Gehalt von 0,01 bis 0,25% Gew.-%, bevorzugt von 0,04 bis 0,1 Gew.-%, an Lithium.
- 5 2. Verfahren zur Herstellung der Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Zusammensetzung der Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente entsprechende Rohstoffmischung vor der Kalzinierung eine oder mehrere Lithiumverbindungen in solchen Mengen zudosiert werden, daß nach Kalzinierung 0,01 bis 0,25 Gew.-% Lithium, bevorzugt 0,04 bis 0,1 Gew.-%, im Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigment vorliegen.
- 10 3. Verwendung der Chrom-Antimon-Rutilmischphasenpigmente gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Einfärbung von Kunststoffen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-1 417 246 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) ---		C 09 C 1/36 C 09 C 1/00
A	DE-A-1 417 243 (FARBENFABRIKEN BAYER AG) ---		
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 104, Nr. 22, 2. Juni 1986, Seite 99, Zusammenfassung nr. 188267k, Columbus, Ohio, US; & SU-A-1 198 085 ("PIGMENT" SCIENTIFIC-INDUSTRIAL ENTERPRISES, LENINGRAD) 15-12-1985 ---		
A	US-A-1 945 809 (C.J. HARBERT) ---		
A	GB-A- 878 421 (FARBENFABRIKEN BAYER) ---		
A	EP-A-0 233 601 (BASF LACKE & FARBEN) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 09 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 10-03-1989	Prüfer VAN BELLINGEN I.C.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			